

⑯ 公開特許公報(A)

平3-26747

⑮ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 平成3年(1991)2月5日

C 08 L 53/02
C 09 J 153/02LLY
JDJ7142-4J
7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑱ 発明の名称 粘着剤用ブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物

⑲ 特 願 平1-162028

⑳ 出 願 平1(1989)6月23日

㉑ 発 明 者 川 渕 一 朗 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉒ 発 明 者 石 井 逸 郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉓ 発 明 者 佐 藤 昭 暢 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉔ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

粘着剤用ブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (イ)一般式: $(A-B)_nX$ (式中、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Xはアルコキシシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされ、重合体ブロックAと重合体ブロックBの重量比が10/90~30/70である、分子量が15万~45万の3分岐状ブロック共重合体(I)と、

(ロ)一般式: $(C-D)_nY$ (式中、Cは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Dは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Yはアルコキシシラン系の2~4官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされ、重合体ブロックCと重合体ブロックDの重量比が10/90~30/70である、分子量が10万~30万の

2分岐状ブロック共重合体(II)と、

(ハ)一般式: $E-I$ (式中、Eは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Iはイソプレン重合体ブロックを表わす)で表わされ、重合体ブロックEと重合体ブロックIの重量比が10/90~30/70である、分子量が5万~15万の線状ジブロック共重合体とを含有し、

(I)、(II)及び(III)の重量が、

 $(I)/(II) = 20/80 \sim 90/10$ 及び $((I)+(II))/(III) = 45/55 \sim 80/20$

の関係を満足することを特徴とする粘着剤用ブロック共重合体組成物。

2. 請求項1の粘着剤用ブロック共重合体組成物100重量部及び粘着付与樹脂10~150重量部を含有して成る粘着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、粘着剤用途に適したブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物に関し、更に詳しくは、初期接着力、保持力及び経時着色安定性に優れた

ブロック共重合体組成物及びこれを用いて得られる粘着剤組成物に関する。

(従来の技術)

従来から粘着剤組成物のベースポリマーとしてポリスチレン/ポリイソブレンブロック共重合体をはじめとする各種のブロック共重合体を用いられているが、線状のブロック共重合体単独では初期接着性に優れるものの保持力に劣り、放射状のブロック共重合体単独では保持力に優れるものの初期接着力が不十分であるため、放射状ブロック共重合体と線状ブロック共重合体が組み合わされて用いられることが多い(例えば、特開昭51-26938、特開昭61-26647)。

ところが、粘着剤には初期接着力や保持力のほかにも、段ボールシール性、柔軟性、加工性、熱安定性等の種々の特性が要求される。特に最近では、包装用透明テープの普及に伴い、経時着色安定性に優れた粘着剤に対する要求が高まっている。しかしながら、従来公知のブロック共重合体をベースポリマーとして使用した粘着剤には、この要

求に十分応え得るものはない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記諸特性のバランスがよく、特に経時着色安定性に優れた粘着剤及びこれを得るためのブロック共重合体組成物を得ることにある。本発明者らは、ブロック共重合体の組成について鋭意研究の結果、特定のカップリング剤を使用すれば得られるブロック共重合体組成物の経時着色安定性が改良されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

かくして本発明によれば、

(イ)一般式： $(A-B)_nX$ (式中、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Xはアルコキシシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされ、重合体ブロックAと重合体ブロックBの重量比が10/90~30/70である、分子量が15万~45万の3分岐状ブロック共重合体(I)と、

(ロ)一般式： $(C-D)_mY$ (式中、Cは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Dは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Yはアルコキシシラン系の2~4官能性カップリング剤の残基を表わす)で表わされ、重合体ブロックCと重合体ブロックDの重量比が10/90~30/70である、分子量が10万~30万の2分岐状ブロック共重合体(II)と、

(ハ)一般式： $E-I$ (式中、Eは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Iはイソブレン重合体ブロックを表わす)で表わされ、重合体ブロックEと重合体ブロックIの重量比が10/90~30/70である、分子量が5万~15万の線状ジブロック共重合体とを含有し、

(I)、(II)及び(III)の重量が、 $(I)/(II)=20/80\sim90/10$ 及び $((I)+(II))/(III)=45/55\sim80/20$ の関係を満足することを特徴とする粘着剤用ブロック共重合体組成物並びにこの粘着剤用ブロック共重合体組成物100重量部及び粘着付与樹脂10~150重量部を含

有して成る粘着剤組成物が提供される。

本発明のブロック共重合体組成物の第一成分である、一般式： $(A-B)_nX$ で表わされる3分岐状ブロック共重合体(I)は、芳香族ビニル単量体の重合体ブロックAと重合活性末端を有する共役ジエン系単量体の重合体ブロックBとより成るA-Bタイプのブロック共重合体を、アルコキシシラン系の3官能性又は4官能性のカップリング剤により、カップリングさせた構造を有する3分岐状のブロック共重合体である。

本発明において使用する3分岐状ブロック共重合体を合成するための芳香族ビニル単量体は、特に限定されるものではなく、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレンなどが挙げられるが、中でもスチレンが好ましい。

本発明において使用する3分岐状ブロック共重合体の合成のための共役ジエン系単量体も特に限定されるものではなく、その具体例として、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブ

タジエン、ピペリレン、2,4-ヘキサジエン等を挙げることができるが、中でも1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

本発明において使用する3分岐状ブロック共重合体中の芳香族ビニル単量体の重合体ブロックAの割合は、10～30重量%、好ましくは12～22重量%である。この割合が10重量%未満では得られる粘着剤組成物の保持力が低下し、また、この割合が30重量%を超えると得られる粘着剤組成物の初期接着力が低下する。

本発明において使用する3分岐状ブロック共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、150,000～450,000である。該分子量が前記下限未満では得られる粘着剤組成物の保持力が不十分となり、また、前記上限超では得られる粘着剤組成物の加工性が不満足なものとなる。

この3分岐状ブロック共重合体の合成に使用するカップリング剤は、アルコキシシラン系の3官能性又は4官能性のカップリング剤である。これ以外のカップリング剤を用いても、初期接着力、

り成るC-Dブロック共重合体を、アルコキシシラン系の2～4官能性のカップリング剤により、カップリングさせた構造を有する2分岐状のブロック共重合体である。

この2分岐状ブロック共重合体に用いる芳香族ビニル単量体及び共役ジエン系単量体としては、上記第一成分の合成に使用するものと同様の単量体を示すことができる。

本発明において用いられる2分岐状ブロック共重合体における、芳香族ビニル単量体の重合体ブロックCの割合は、10～30重量%、好ましくは12～22重量%である。この割合が10重量%未満では得られる粘着剤組成物の保持力が低下し、また、この割合が30重量%を超えると得られる粘着剤組成物の初期接着力が低下する。

本発明において用いられる2分岐状ブロック共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、100,000～300,000である。該分子量が前記下限未満では得られる粘着剤組成物の保持力が不十分となり、また、前記上限超では得られ

保持力、段ボールシール性、経時着色安定性及び加工性のバランスに優れた粘着剤組成物を得るといふ本発明の目的を達成することができない。

本発明においてアルコキシシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤とは、珪素原子に直接結合したアルコキシ基を3個又は4個含有するものである。このとき、カップリング剤化合物中に珪素原子が2個以上含まれていてもよく、また、珪素原子の有する結合手のうちアルコキシ基と結合している以外の結合手は重合活性末端に対して不活性な基と結合していればよく、該不活性基の種類は問わない。これらのカップリング剤の具体例としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を示すことができる。

次に、本発明のブロック共重合体組成物の第二成分である、一般式： $(C-D)_2Y$ で表わされる2分岐状ブロック共重合体(II)は、芳香族ビニル単量体の重合体ブロックCと、重合活性末端を有する共役ジエン系単量体の重合体ブロックDとよ

る粘着剤組成物の加工性が不満足なものとなる。

本発明において用いられる2分岐状ブロック共重合体の合成に使用するカップリング剤は、アルコキシシラン系の2～4官能性のカップリング剤である。これ以外のカップリング剤を用いても、初期接着力、保持力、段ボールシール性、経時着色安定性及び加工性のバランスに優れた粘着剤組成物を得るといふ本発明の目的を達成することができない。

本発明において、アルコキシシラン系の2官能性カップリング剤とは、珪素原子に直接結合したアルコキシ基を2個含有するものである。このとき、カップリング剤化合物中に珪素原子が2個以上含まれていてもよく、また、珪素原子の有する結合手のうちアルコキシ基と結合している以外の結合手は重合活性末端に対して不活性な基と結合していればよく、該不活性基の種類は問わない。この2官能性カップリング剤の具体例としては、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。また、アル

コキシシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤は、第一成分の合成に使用するものと同様のものである。

次に、本発明のブロック共重合体組成物の第三成分である、一般式：E-Iで表わされる線状ジブロック共重合体(Ⅲ)は、芳香族ビニル単量体とイソプレンとをブロック共重合することによって得られる。

本発明においては、線状ジブロック共重合体の合成にイソプレンを用いることが重要であつて、これ以外の1,3-ブタジエン、ビベリレンなどの1,3-共役ジエン系単量体を用いても本発明の効果をj得ることはできない。

この線状ジブロック共重合体に用いられる芳香族ビニル単量体としては、第一成分の合成に使用するものと同様の単量体が使用される。

本発明において用いられる線状ジブロック共重合体における芳香族ビニル単量体の重合体ブロックCの割合は、10～30重量%、好ましくは12～22重量%である。この割合が10重量%

ブロック共重合体組成物の5重量%以下を第一ないし第三成分以外のブロック共重合体、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどの他のポリマーに置き換えることができる。

本発明のブロック共重合体組成物は、第一成分、第二成分及び第三成分を、それぞれ別個に合成した後、これらを任意の方法により上記重量比率で混合することによって得てもよく、また、重合活性末端を有する共役ジエン系単量体の重合体ブロックが芳香族ビニル単量体の重合体ブロックに直接結合したA-Bタイプのブロック共重合体をカップリングさせるときに、カップリング剤の種類及び量を制御し、更に必要ならば公知のカップリング促進剤を併用することによって、第一成分ないし第三成分のうちの任意の二成分よりなるブロック共重合体混合物を得て、これらを適宜混合することにより得ることもできる。更に、後者の方法によれば、本発明のブロック共重合体組成物を一時に得ることも可能である。

本発明のブロック共重合体組成物を得るための

未潤では得られる粘着剤組成物の保持力が低下し、また、この割合が30重量%を超えると得られる粘着剤組成物の初期接着力が低下する。

本発明において用いられる線状ジブロック共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、50,000～150,000である。分子量が前記下限未潤では得られる粘着剤組成物の保持力が不十分となり、また、前記上限超では得られる粘着剤組成物の加工性が不満足なものとなる。

本発明のブロック共重合体組成物においては、それが含有する(Ⅰ)、(Ⅱ)及び(Ⅲ)三成分の重量の間に、 $(Ⅰ)/(Ⅱ)=20/80\sim90/10$ 及び $((Ⅰ)+(Ⅱ))/(Ⅲ)=45/55\sim80/20$ の関係が成立することが必要である。この範囲を外れると得られる粘着剤組成物の保持力、段ボールシール性のバランスが不満足なものとなる。上記三成分間の関係は、 $(Ⅰ)/(Ⅱ)=40/60\sim80/20$ 及び $((Ⅰ)+(Ⅱ))/(Ⅲ)=50/50\sim30/70$ であることが好ましい。

なお、本発明の効果を損なわない範囲において

第一ないし第三成分の混合方法は特に限定されず、各成分をブラベンダーやニーダー等で加熱混合する方法を例示することができる。

本発明において用いる3分岐状ブロック共重合体(第一成分)の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下のプロセス(a)～(d)に従つて作ることができる。即ち、

(a)まず、極性化合物を添加した溶媒中で芳香族ビニル単量体をモノリチウム開始剤により重合させる。モノリチウム開始剤としては、芳香族ビニル単量体及び共役ジエン系単量体の重合を開始し得る公知のものが使用でき、メチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなどがその代表例として示されるが、特に好ましいのはn-ブチルリチウムである。モノリチウム開始剤の使用量は、当業者に周知の方法で、所望する重合体の分子量に応じて計算により求められる。

重合溶媒は、モノリチウム開始剤に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、

開鎖炭化水素溶剤、環式炭化水素溶剤又はこれらの混合溶剤が使用される。開鎖炭化水素溶剤としてはn-ブタン、イソブタン、あるいはこれらの混合物；1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、あるいはこれらの混合物、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンあるいはこれらの混合物；n-ペンタン、イソペンタン、neo-ペンタンあるいはこれらの混合物；1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテンあるいはこれらの混合物などの炭素数4～5の開鎖アルカン及びアルケンを例示することができる。また、環式炭化水素溶剤の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素を挙げることができる。重合温度の制御及び芳香族ビニル単量体の重合体ブロックの分子量分布の制御の点からは、炭素数4～5の開鎖炭化水素溶剤と環式炭化水素溶剤とを重量比5:95～50:50の範囲、好ましくは10:90～40:60の範囲の混合溶剤として用いるのが好ましい。

たものにするために、好ましい極性化合物の使用量は、モノリチウム開始剤1モル当り0.1～100モル、更に好ましくは0.5～20モルの範囲である。

本発明においては、芳香族ビニル単量体の重合方法は特に限定されず、芳香族ビニル単量体の全量と開始剤の全量を一括重合系に仕込んで反応させるバッチ重合、これらを連続的に重合系に供給しつつ反応させる連続重合、単量体と開始剤の一部を用いて所定の転化率まで重合を行なわせたのち残りの単量体と開始剤を添加して重合を継続する方法などの、通常用いられる方法のいずれを用いてもよい。重合は、通常0℃～90℃、好ましくは20℃～70℃の範囲で実施される。反応温度の制御が困難な場合には還流型凝縮器を設置した反応容器を用い還流冷却による温度制御を行なうのが好ましい。

(b)次に、重合活性末端を有する芳香族ビニル単量体の重合体ブロックAが存在する重合系に共役ジエン系単量体を添加して重合を行なわせる。共

また、極性化合物を用いることは必須ではないが、これを用いることにより、重合開始速度の調整、共役ジエン系単量体の重合体のビニル含量の調整、芳香族ビニル単量体の重合体ブロックの分子量分布の調整などを行なうことができる。極性化合物としては、モノリチウム開始剤による共役ジエン系単量体又はこれと芳香族ビニル単量体との共重合において、ビニル含量調整剤ないしランダムマイザーとして用いられる公知の極性化合物のうち、比誘電率が2.5～5.0の芳香族もしくは脂肪族エーテル又は第3級アミンが使用できる。このような極性化合物の具体例としては、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族エーテル；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの第3級モノアミン類が挙げられ、これらの1種又は2種以上が使用される。芳香族ビニル単量体の重合体ブロックの分子量分布を所定のものとし、得られたブロック共重合体を含有する粘着剤組成物の特性を優れ

共役ジエン系単量体は反応熱を制御する上で連続的に添加するのが好ましいが、これ以外の添加方法を採用してもよい。かくして、重合活性末端を有する共役ジエン系単量体の重合体ブロックBが芳香族ビニル単量体の重合体ブロックAに直接結合したA-Bブロック共重合体が生成する。

(c)共役ジエン系単量体の重合反応終了後、カップリング剤を重合系に添加することにより、前記活性末端を有するA-Bブロック共重合体を結合して、目的とする一般式： $(A-B)_nX$ （式中、Aは芳香族ビニル単量体の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Xはアルコキシシラン系の3官能性又は4官能性カップリング剤の残基を表わす）で表わされる3分岐状ブロック共重合体を得られる。このとき、公知のカップリング促進剤を添加することもできる。

(d)カップリング反応終了後、必要に応じ水、アルコール、酸などを添加して重合活性種を失活させ、必要ならば老化防止剤を添加した後、公知の重合体分離法（例えばスチームストリッピングな

ど)により重合体を分離し、乾燥工程を経て目的とする3分岐状ブロック共重合体、又はこれと線状ジブロック共重合体との混合物が得られる。

本発明において用いる第二成分は、上記工程(c)において使用するカップリング剤を変更するほかは第一成分と同様にして合成する。

本発明において用いる第三成分(線状ジブロック共重合体)は、上記の3分岐状ブロック共重合体の合成プロセス(a)~(b)と同様にして重合活性末端を有するイソプレンの重合体ブロックIが芳香族ビニル単量体の重合体ブロックEに直接結合した線状E-Iブロック共重合体を得た後、上述のプロセス(d)のごとく重合活性種を失活させ、必要ならば老化防止剤を添加した後、カップリング反応を行なうことなく、分離、乾燥工程を経て得ることができる。

本発明に於て用いる3分岐状ブロック共重合体のみを高収率で得るためには、3官能性又は4官能性のアルコキシシラン系のカップリング剤の使用量は、重合に使用したモノリチウム開始剤1モ

1モルに対して0.15~0.375モルの範囲から、カップリング促進剤の量はカップリング剤1モルに対して2~12モルの範囲から選定するのが好ましい。

本発明の粘着剤組成物は本発明のブロック共重合体組成物及び粘着付与樹脂から主となるものである。

本発明で使用する粘着付与樹脂としては従来公知のものが使用できる。具体的には、ロジン；不均化ロジン、二量化ロジン等の変性ロジン類；グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとロジン又は変性ロジン類とのエステル化物；テルペン系樹脂；脂肪族系、芳香族系、脂環族系もしくは脂肪族-芳香族共重合系の炭化水素樹脂又はこれらの水素化物；フェノール樹脂；クマロン-インデン樹脂などが挙げられる。特に好ましい粘着付与樹脂は、本発明のブロック共重合体組成物と相溶性のよい脂肪族または脂肪族-芳香族共重合系の炭化水素樹脂である。粘着付与樹脂の使用量は、ブロック共重合体組成

物に対して1/3モルが最適である。この使用量を1/3モルより多くすると第二成分が併生するが、更にその量を増すと末端にカップリング剤の残基を有するA-B-Xの構造を有する線状ブロック共重合体(ただし、A、B、Xは前記に同じ)が多量に副生してしまう。この末端にカップリング剤残基を有するA-B-Xの構造を有する線状ブロック共重合体は、ブロック共重合体製造工程において加水分解を起こし易く、スチーム凝固が困難で、ゲル化しやすいなどいくつかの問題を生じるので、本発明においては3官能性又は4官能性カップリング剤の使用量はモノリチウム開始剤1モルに対して0.375モル以下が好ましい。

また、上述のように本発明のブロック共重合体組成物を一時に得る方法を採用するときは、カップリング剤及びカップリング促進剤の種類及び使用量によって得られるブロック共重合体混合物の組成が異なるので、予備実験を行なうことによりこれらの種類及び最適使用量を求めるのがよいが、通常、カップリング剤の量はモノリチウム開始剤

物100重量部当り10~150重量部である。

本発明の粘着剤組成物には、必要に応じ軟化剤(可塑剤)、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、充填剤その他の配合剤を添加することができる。

軟化剤としては粘着剤に使用されている、従来公知の芳香族系、パラフィン系又はナフテン系の俵屋油(エクステンダーオイル)；ポリブテン、ポリイソブチレンなどの液状重合体などが使用できる。軟化剤の使用量は、通常、ブロック共重合体組成物100重量部当り100重量部以下である。

酸化防止剤としては、2,8-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのヒンダードフェノール系化合物；ジラウリルチオプロピオネートなどのチオジカルボキレートエステル類；トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどの亜リン酸塩類などが単独あるいは混合して使用される。

本発明のブロック共重合体組成物と粘着付与樹

脂その他の各種添加剤とを混合する方法も特に制限はされない。その例として、各成分を溶剤に溶解し均一に混合した後、溶剤を加熱等により除去する方法、各成分をニーダー等で加熱溶融混合する方法を示すことができる。

本発明の粘着剤組成物は、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどに溶解して溶液型の粘着剤として、乳化剤を用いて水に分散させたエマルジョン型の粘着剤として、又は無溶剤のホットメルト型粘着剤等として使用することができる。特に適しているのはホットメルト型粘着剤である。

(発明の効果)

かくして本発明によれば、従来技術に比較して、初期接着力、保持力、段ボールシール性及び加工性のバランスに優れ、更に経時着色安定性に優れた粘着剤用ブロック共重合体組成物を得ることができ、これを粘着付与樹脂と組み合わせることによって優れた粘着剤組成物を得ることができる。

(実施例)

を添加して5時間カップリング反応を行なった。このうち、反応混合物に重合停止剤としてメタノールを50ml、酸化防止剤として4-メチル-ジ-tert-ブチルフェノールを40g加えてよく混合し、得られた混合溶液を少量ずつ85～95℃に加熱された温水中に滴下して溶剤を揮発させた。得られたポリマーを粉碎し、85℃で熱風乾燥してブロック共重合体組成物①を得た。ブロック共重合体組成物①の分子量は24万であり、分子量30万の3分岐状ブロック共重合体が45%、分子量20万の2分岐状ブロック共重合体が50%と分子量10万の線状ジブロック共重合体が5%含まれていた。

参考例2～19

第1表に示す単量体、開始剤、カップリング剤及びカップリング促進剤を使用するほかは、参考例1と同様にして、第1表に示す分子量及び組成を有するブロック共重合体組成物②～⑨を得た。なお、カップリング促進剤はカップリング反応時にカップリング剤と共に添加した。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、本実施例中の部及び%は、特に断りのないかぎり、重量基準である。

また、本実施例において、重合体の分子量は、テトラヒドロフランをキャリアーとする高速液体クロマトグラフィーにより求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。更に、共重合体の組成は、高速液体クロマトグラフィーにより得られた各共重合体のピーク面積から求めた。

参考例1

50gの耐圧反応器を用い、*n*-ブタン/シクロヘキサン=30/70の割合の混合溶剤18.75kg、ジブチルエーテル240ミリモル、開始剤*n*-ブチルリチウム120ミリモルを存在させ、30℃で1時間、まずスチレン1.52kgを重合し、続いてイソブレン6.48kgを添加し反応温度が50℃から60℃の間になるように還流冷却により温度制御しながら約1時間半重合した。次いで、カップリング剤としてテトラクロロシラン18ミリモルとジフェニルジクロロシラン30ミリモル

第 1 表

ブロック共重合組成物	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱	⑲
単量体(kg)																			
スチレン	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	0.49	2.31	1.52	1.52	1.52
イソブレン	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.48	6.51	4.69	6.48	6.48	6.48
開始剤(ミリモル)																			
n-ブチリチウム	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	300	60	120	120	120	120	120
ジブチルエーテル	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	600	120	240	240	240	240	240
カップリング剤量(ミリモル)																			
テトラクロロシラン	18	14																	
ジフェニルジクロロシラン	30	21																	
テトラメトキシシラン			14	35	28			41	45	35	25	20	70	17.5	35	35			
フェニルトリメトキシシラン						22.5	8.5										35	28	
ジフェニルジメトキシシラン			21			8.5	29.5												42
カップリング促進剤(ミリモル)																			
ジブチルエーテル				840				1440	840	840	840	840	1680	420	840	840	840		
ブロック共重合組成物																			
・分子量	24.0	20.5	20.5	20.5	24.0	22.5	19.0	16.0	24.0	20.5	17.5	16.0	10.0	41.0	20.5	20.5	20.5	24.0	17.0
・組成(%)																			
・3分岐状ブロック共重合体 ^{*1}	45	35	35	35	70	58	14	7	45	35	25	20	35 ^{*4}	35 ^{*1}	35	35	35	70	
・2分岐状ブロック共重合体 ^{*2}	50	35	35	35		14	49	63	45	35	25	20	35 ^{*5}	35 ^{*6}	35	35	35		70
・線状ブロック共重合体 ^{*3}	5	30	30	30	30	30	30	30	10	30	50	60	30 ^{*8}	30 ^{*9}	30	30	30	30	30

*1 分子量 特に明示しないものは30万

*2 分子量 " 20万

*3 分子量 " 10万

*4 分子量 12万

*5 分子量 8万

*6 分子量 4万

*7 分子量 80万

*8 分子量 40万

*9 分子量 20万

実施例 1

第2表に示すブロック共重合組成物125部を攪拌翼型混練機に投入し、これに粘着付与樹脂(クイントン M-100、日本ゼオン製)100部、ナフテン系プロセスオイル(シエルフレックス371、シエル化学製)30部及び酸化防止剤(アンテージW400、川口化学工業製)1部を添加して、系内を窒素ガスで置換したのち、160～180℃で混練して粘着剤組成物を調製した。この粘着剤組成物をホットメルトコーターでクラフト紙上に厚さ25μになるように塗布して粘着テープを作製し、この粘着テープの初期接着力及び保持力を測定した結果を第2表に示した。なお、初期接着力の測定は、JIS-Z0237に準じた。即ち、23℃において傾斜角30度のステンレス板上の斜面上に長さ10cmの粘着テープを粘着面を上にして貼りつけ、斜面の上方10cmの位置より直径3/32インチから1インチまでの30種類の大きさの鋼球を初速度0で転がし、粘着テープ上で停止する最大径の鋼球の大きさ

(番号)で表示した。保持力の測定はJIS-Z0237に準じた。即ち、上記と同様に処理したステンレス板に25mm×10mmの面積が接するように粘着テープを貼りつけ、50℃において1kgの荷重を加えて粘着テープがステンレス板より脱落するのに要する時間で表示した。また、段ボールシール性は、実開昭58-37549号公報記載の方法に従って、2枚の段ボール板を僅かな間隔をあけて平行に並べ、間隔部が中心となるように段ボール板に粘着テープを貼付け、任意の手段で2枚の段ボール板の間隔を広げていき粘着テープが界面破壊を生じるまでの時間を測定し、これをから求めたMTTF(平均故障寿命)で表示した。これらの各特性はその数値が大きい方がよい。更に、経時着色安定性は、溶融混練した粘着剤組成物の少量をアルミ皿に採り、これを120℃に保ったオープン中に10時間放置したときの表面の色の変化をガードナーNo.と比較して表示した。このNo.が小さい方が経時着色安定性に優れていることを示す。

第 2 表

実験番号	対照例					本発明例				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5					
	①	②	③	④	⑤/⑥					
ア ロ ク 共 重 合 体 組 成 物	①	②	③	④	⑤/⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
組成	45	35	35	35	35	35	35	35	35	35
・3分岐状ブロック 共重合体	50	35	35	35	35	35	35	35	35	35
・2分岐状ブロック 共重合体	5	30	30	30	30	30	30	30	30	30
・線状ジブロック 共重合体	11	14	14	14	14	14	14	14	14	14
初期接着力(鋼球番号)	800	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000
保持力(分)	300	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500
段ボールシール性(分)	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10	≥10
経時着色安定性	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4

第2表の結果から、ブロック共重合体の合成にアルコキシシラン系以外のカップリング剤を用いたときは、粘着剤組成物の保持力及び経時色相安定性が劣るとともに初期接着力又は段ボールシール性も十分ではないことが分かる。

実施例2

第3表に示すブロック共重合体組成物から、実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、これらについて実施例1と同様のテストを行なった。

その結果を第3表に示す。

第3表の結果から、ブロック共重合体組成物においてブロック共重合体(I)と同(II)との比率が本発明の範囲を外れるときは、段ボールシール性が劣ることが分かる。

[以下余白]

第 3 表

実験番号	対照例				本発明例			
	2-1	2-2	2-3	2-4				
	⑤	⑥	⑦	⑧				
ア ロ ク 共 重 合 体 組 成 物	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
組成	100/0	80/20	30/70	10/90	100/0	80/20	30/70	10/90
・(I)・(II)・(III)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
初期接着力(鋼球番号)	13	14	14	14	14	14	14	14
保持力(分)	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000	≥1000
段ボールシール性(分)	400	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	≥500
経時着色安定性	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4

実施例3

第4表に示すブロック共重合体組成物から、実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、これらについて実施例1と同様のテストを行なった。

その結果を第4表に示す。

第4表の結果から、ブロック共重合体組成物において(ブロック共重合体(I)+同(II))と同(III)との比率が本発明の範囲を外れるときは、粘着剤組成物の保持力及び段ボールシール性が劣ることが分かる。

[以下余白]

実施例4

第5表に示すブロック共重合体組成物から、実施例1と同様にして粘着剤組成物を調製し、これらについて実施例1と同様のテストを行なった。なお、加工性については、JIS-K7210の方法に準じて溶解粘度を測定してその指標とした。その結果を第5表に示す。

第5表の結果から、本発明のブロック共重合体組成物を構成する各ブロック共重合体の分子量又は芳香族ビニル単量体の重合体ブロックと共役ジエン系単量体の重合体ブロックとの比率が本発明の範囲を外れるときは、得られる粘着剤組成物の各種粘着特性が大きく低下することが分かる。

[以下余白]

第4表

実 験 番 号	対 照 例	本 発 明 例			対 照 例
		3-1	3-2	3-3	
		⑤	⑥	⑦	
		50/50	50/50	50/50	50/50
ブロック共重合体組成物		90/10	70/30	50/50	40/60
初期接着力(鋼線番号)		11	14	14	14
保持力(分)		800	≥1000	≥1000	500
段ボールシール性(分)		300	≥500	≥500	400
経時着色安定性		≤4	≤4	≤4	≤4
溶解粘度(X1000cp)					

第5表

実 験 番 号	対 照 例		本 発 明 例	対 照 例	
	4-1	4-2		4-4	4-5
アロ合	③	④	⑦	⑤	⑥
ロ体	12万	60万	30万	30万	30万
ック組	8万	40万	20万	20万	20万
成物	4万	20万	10万	10万	10万
構成重合体ブロック比率	19/81	19/81	19/81	7/93	33/69
初期接着力(鋼線番号)	≤3	14	14	7	5
保持力(分)	<50	500	≥1000	<50	500
段ボールシール性(分)	<50	350	≥500	<50	<50
経時着色安定性	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4
溶解粘度(X1000cp)	30	>1500	200	40	>1500

*1: 芳香族ビニル単量体ブロック/共役ジエン系単量体ブロック

手続補正書

平成2年7月31日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第162028号

2. 発明の名称

粘着剤用ブロック共重合体組成物及び粘着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

名称 日本ゼオン株式会社

代表者 滝澤 毅



4. 補正命令の日付

自発補正

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第7页第7行の「22重量%」を『25重量%』と訂正する。

2. 8. 1

- (2) 明細書第9頁第12行の「22重量%」を『25重量%』と訂正する。
- (3) 明細書第11頁第20行の「22重量%」を『25重量%』と訂正する。
- (4) 明細書第12頁第19行の「30/70」を『75/25』と訂正する。

以上